

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228225

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.CI. C04B 35/495
H01L 41/187

(21)Application number : 10-035713 (71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 18.02.1998 (72)Inventor : KIMURA MASAHIKO
OGAWA TOMOYUKI
ANDO AKIRA

(54) PIEZOELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a piezoelectric ceramic composition consisting mainly of potassium sodium lithium niobate, having a dielectric constant of ≤ 180 and the resonance frequency coefficient of thickness vibration of $\geq 3,000$ Hz.m so as to be suitable for using in high frequency region, and also having such favorable property as to be ≤ 100 ppm in the temperature coefficient of resonance frequency.

SOLUTION: This piezoelectric ceramic composition consists mainly of a composition of the formula: $(1-n) (K_{1-x-y} Na_x Li_y)_m (Nb_{1-z} Ta_z) O_3 - nM_1 M_2 O_3$ (wherein, M₁ is a bivalent metal atom such as Mg, Ca, Sr, Ba or Pb; M₂ is a tetravalent metal atom such as Ti, Zr, Sn or Hf; $(x) \leq 0.9$; $0.02 \leq (y) \leq 0.03$; $0.75 \leq (x+y)$; $0 \leq (z) \leq 0.3$; $0.98 \leq (m) \leq 1.0$; $0 < (n) \leq 0.05$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 27.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3654408

[Date of registration] 11.03.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2002-02784

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 19.02.2002

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(4)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228225

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51)Int.Cl.⁶
C 0 4 B 35/495
H 0 1 L 41/187

識別記号

F I
C 0 4 B 35/00
H 0 1 L 41/18

J

1 0 1 J

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全7頁)

(21)出願番号

特願平10-35713

(22)出願日

平成10年(1998)2月18日

(71)出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72)発明者 木村 雅彦

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 小川 智之

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(72)発明者 安藤 陽

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式
会社村田製作所内

(74)代理人 弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

(54)【発明の名称】 圧電磁器組成物

(57)【要約】

【課題】 ニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物において、比誘電率が180以下で厚み振動の共振周波数係数が3000Hz・m以上と高周波領域での使用に適したものとし、かつ、共振周波数の温度係数が100ppm以下の良好な特性を与えるようにする。

【解決手段】 一般式: $(1-n)(K_{1-x-y}Na_xL_{i-y})(Nb_{1-z}Ta_z)O_3 - nM1M2O_3$ で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物。ただし、M1は、Mg、Ca、Sr、Ba、Pb等の2価の金属、M2は、Ti、Zr、Sn、Hf等の4価の金属、 $x \leq 0.9$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.75 \leq x + y$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ 、 $0 < n \leq 0.05$ 。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式: $(1-n)(K_{1-x}Na_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O_3 - nM1M2O_3$ で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物。ただし、M1は2価の金属元素、M2は4価の金属元素、 $x \leq 0.9$
 $0.02 \leq y \leq 0.3$
 $0.75 \leq x+y$
 $0 \leq z \leq 0.3$
 $0.98 \leq m \leq 1.0$
 $0 < n \leq 0.05$ 。

【請求項2】 前記M1は、Mg、Ca、Sr、Ba、およびPbからなる群から選ばれた少なくとも1種であり、前記M2は、Ti、Zr、Sn、およびHfからなる群から選ばれた少なくとも1種である、請求項1に記載の圧電磁器組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、圧電磁器組成物に関するもので、特に、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子などの圧電セラミック素子のための材料として有用な圧電磁器組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】圧電セラミックフィルタなどの圧電セラミック素子に用いられる圧電磁器組成物として、チタン酸ジルコニア酸鉛(Pb_{1-x}Ti_xZr_{1-y})O₃)を主成分とする圧電磁器組成物が広く用いられている。このようなチタン酸ジルコニア酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物は、通常、比誘電率が1000~2000程度と比較的大きい。このため、たとえば100MHzを超えるような高周波の領域では、インピーダンスの低下がもたらされ、それゆえ、このような高周波領域での使用が困難である。

【0003】これに対して、チタン酸鉛(PbTiO₃)を主成分とする圧電磁器組成物は、比誘電率が200程度であり、上述したチタン酸ジルコニア酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物に比べて小さいため、より高周波の領域での使用が可能な圧電磁器組成物として知られている。しかしながら、さらなる高周波領域での使用を考えた場合、比誘電率はさらに小さいことが望ましい。

【0004】また、チタン酸ジルコニア酸鉛あるいはチタン酸鉛を主成分とする圧電磁器組成物は、厚み振動の共振周波数定数が2000~2500Hz·m程度と小さく、このため、振動子を形成する場合に薄片加工上の問題から使用周波数帯に制限が生じる。これに対して、組成式: $(K_{1-x}Na_xLi_y)NbO_3$ 等で表されるニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物の中には、比誘電率が100程度とチタン酸鉛と比較しても小さく、また、厚み振動の共振周波数定数も3000~3500Hz·m程度と大きく、高周

波領域での使用を考えた場合に、チタン酸ジルコニア酸鉛あるいはチタン酸鉛に比べて有利な特性を有する材料が存在することが知られている。

【0005】しかしながら、上述のニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物は、圧電セラミックフィルタ、圧電セラミック発振子用の材料として重要な特性である、厚み振動における共振周波数の温度係数 $f_r - TC$ が150~300ppm程度と大きいため、チタン酸ジルコニア酸鉛、チタン酸鉛等に比較すると、広く実用化されるに至っていない。

【0006】なお、上述した厚み振動における共振周波数の温度係数 $f_r - TC$ は、以下の式により算出したものである。

$$f_r - TC = f_{r_{max}} - f_{r_{min}} / (f_{r_{20}} \cdot 100)$$

 上記式において、 $f_{r_{max}}$ は、-20°Cから80°Cまでの範囲での厚み振動における共振周波数の最大値、 $f_{r_{min}}$ は、-20°Cから80°Cまでの範囲での厚み振動における共振周波数の最小値、 $f_{r_{20}}$ は、20°Cでの厚み振動における共振周波数である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、ニオブ酸カリウムナトリウムリチウムを主成分とする圧電磁器組成物が遭遇する上記課題を解決するためになされたもので、共振周波数の温度係数 $f_r - TC$ が100ppm以下と良好な特性を示すとともに、比誘電率が180以下で厚み振動の共振周波数定数が3000Hz·m以上と高周波領域での使用に適した、圧電磁器組成物を提供しようとすることを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】この発明は、上述した技術的課題を解決するため、一般式: $(1-n)(K_{1-x}Na_xLi_y)(Nb_{1-z}Ta_z)O_3 - nM1M2O_3$ で表される組成物を主成分とする、圧電磁器組成物であって、上記一般式において、M1は2価の金属元素からなり、M2は4価の金属元素からなり、また、 x, y, z, m, n は、それぞれ、

$x \leq 0.9$ 、

$0.02 \leq y \leq 0.3$ 、

$0.75 \leq x+y$ 、

40 $0 \leq z \leq 0.3$ 、

$0.98 \leq m \leq 1.0$ 、および

$0 < n \leq 0.05$

の条件を満たすことを特徴としている。

【0009】上述した x, y, z, m, n の各範囲の限定理由は、次のとおりである。 x および y に関して、それぞれ、 $x \leq 0.9$ および $0.02 \leq y \leq 0.3$ と限定するのは、これらの範囲を外れると、良好な焼結体を得ることができないためである。また、 $0.75 \leq x+y$ とするのは、 $0.75 > x+y$ では、比誘電率が180より大きくなり、高周波領域での使用に関しての

³
利点が失われるためである。

【0010】また、 z に関して、 $0 \leq z \leq 0.3$ とするのは、この範囲を外れると、キュリー点が200°C以下に低下し、当該圧電磁器組成物をもって構成された素子の温度安定性の点で問題が生じるためである。また、 m に関して、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ とするのは、この範囲を外れると、分極処理が困難になるためである。

【0011】また、 n に関して、 $0 < n \leq 0.05$ とするのは、 n が0.05より大きい場合には、キュリー点が200°C以下に低下し、当該圧電磁器組成物をもって構成された素子の温度安定性の点で問題が生じるためである。この発明において、好ましくは、上記一般式中のM1は、Mg、Ca、Sr、Ba、およびPbからなる群から選ばれた少なくとも1種からなり、また、M2は、Ti、Zr、Sn、およびHfからなる群から選ばれた少なくとも1種からなる。

【0012】

【実施例】まず、出発原料として、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 TiO_2 、 ZrO_2 、および SnO_2 を用意し、これらの原料を、一般

式： $(1-n)(K_{1-x}, Na_x, Li_y, (Nb_{1-z} Ta_z)O_3 - nM1M2O_5)$ において表1および表2に示すような組成となるように秤取して、ポールミルを用いて約4時間アルコール中で湿式混合し、得られた混合物を乾燥した後、700°C～900°Cの温度で仮焼した。次いで、これら乾燥混合物を粗粉碎した後、有機バインダを適量加えてポールミルを用いて4時間湿式粉碎し、40メッシュのふるいを通して粒度調整を行なった。

10 【0013】次に、粒度調整された粉体を1000kg/cm²の圧力で直径12mm、厚さ1.2mmの円板に成形した後、1050°C～1300°Cの温度で、通常の焼成方法を用いて焼成を行ない、円板状の磁器を得た。次いで、これら磁器円板の両主面に、通常の方法により、銀ペーストを塗布焼付けして銀電極を形成した後、50°C～150°Cの絶縁オイル中で2～10kV/mmの直流電圧を10～30分間印加して分極処理を施し、試料となる圧電磁器円板を得た。

【0014】

20 【表1】

試料 番号	M1	M2	x mol	y mol	z mol	m mol	n mol
* 1	Ca	Ti	0.95	0.05	0	1	0.01
* 2	—	—	0.9	0.1	0	1	0
3	Ca	Ti	0.9	0.1	0	1	0.01
4	Ca	Ti	0.9	0.1	0	1	0.05
* 5	Ca	Ti	0.9	0.1	0	1	0.06
* 6	—	—	0.85	0.15	0	1	0
7	Ca	Ti	0.85	0.15	0	1	0.01
8	Ca	Ti	0.85	0.15	0	1	0.02
9	Ca	Ti	0.85	0.15	0	1	0.05
* 10	Ca	Ti	0.85	0.15	0	1	0.06
* 11	—	—	0.8	0.2	0	1	0
12	Ca	Ti	0.8	0.2	0	1	0.01
13	Ca	Ti	0.8	0.2	0	1	0.05
* 14	Ca	Ti	0.8	0.2	0	1	0.06
* 15	—	—	0.7	0.3	0	1	0
16	Ca	Ti	0.7	0.3	0	1	0.01
17	Ca	Ti	0.7	0.3	0	1	0.05
* 18	Ca	Ti	0.7	0.3	0	1	0.06
* 19	Ca	Ti	0.9	0	0	1	0.01
* 20	—	—	0.88	0.02	0	1	0
21	Ca	Ti	0.88	0.02	0	1	0.01
22	Ca	Ti	0.88	0.02	0	1	0.05
* 23	Ca	Ti	0.88	0.02	0	1	0.06
* 24	—	—	0.75	0.15	0	1	0
25	Ca	Ti	0.75	0.15	0	1	0.01
26	Ca	Ti	0.75	0.15	0	1	0.05
* 27	Ca	Ti	0.75	0.15	0	1	0.06
* 28	—	—	0.6	0.3	0	1	0
29	Ca	Ti	0.6	0.3	0	1	0.01
30	Ca	Ti	0.6	0.3	0	1	0.05
* 31	Ca	Ti	0.6	0.3	0	1	0.06
* 32	Ca	Ti	0.5	0.4	0	1	0.01
* 33	—	—	0.73	0.02	0	1	0
34	Ca	Ti	0.73	0.02	0	1	0.01
35	Ca	Ti	0.73	0.02	0	1	0.05
* 36	Ca	Ti	0.73	0.02	0	1	0.06
* 37	—	—	0.6	0.15	0	1	0

[0015]

[表2]

試料 番号	M1	M2	x mol	y mol	z mol	m mol	n mol
38	Ca	Ti	0.6	0.15	0	1	0.01
39	Ca	Ti	0.6	0.15	0	1	0.05
*40	Ca	Ti	0.6	0.15	0	1	0.06
*41	—	—	0.45	0.3	0	1	0
42	Ca	Ti	0.45	0.3	0	1	0.01
43	Ca	Ti	0.45	0.3	0	1	0.05
*44	Ca	Ti	0.45	0.3	0	1	0.06
*45	Ca	Ti	0.4	0.3	0	1	0.01
*46	—	—	0.88	0.02	0.1	1	0
47	Ca	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.01
48	Ca	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.05
*49	Ca	Ti	0.88	0.02	0.1	1	0.06
*50	—	—	0.88	0.02	0.3	1	0
51	Ca	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.01
52	Ca	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.05
*53	Ca	Ti	0.88	0.02	0.3	1	0.06
*54	Ca	Ti	0.88	0.02	0.4	1	0.01
*55	—	—	0.88	0.02	0	0.99	0
56	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.01
57	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.05
*58	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.99	0.06
*59	—	—	0.88	0.02	0	0.98	0
60	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.01
61	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.05
*62	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.98	0.06
*63	Ca	Ti	0.88	0.02	0	0.97	0.01
64	Ba	Ti	0.88	0.02	0	1	0.01
65	Ba	Ti	0.88	0.02	0	1	0.05
*66	Ba	Ti	0.88	0.02	0	1	0.06
67	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.88	0.02	0	1	0.01
68	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.88	0.02	0	1	0.05
*69	Ca _{1/2} Sr _{1/2}	Ti	0.88	0.02	0	1	0.06
70	Ca	Zr	0.88	0.02	0	1	0.01
71	Ca	Zr	0.88	0.02	0	1	0.05
*72	Ca	Zr	0.88	0.02	0	1	0.06
73	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.88	0.02	0	1	0.01
74	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.88	0.02	0	1	0.05
*75	Ca	Ti _{1/2} Sn _{1/2}	0.88	0.02	0	1	0.06

【0016】上記表1および表2に示した各試料について、比誘電率、厚み振動における電気機械結合係数K_e、厚み振動における共振周波数定数N、厚み振動における共振周波数の温度係数f_{r-T}C、およびキュリ40一点を測定した。その結果を表3および表4に示す。

【0017】

【表3】

試料番号	比誘電率	電気機械結合係数(%)	共振周波数(Hz·m)	共振周波数(ppm)	キュリー点(°C)
焼結不良					
*1					
*2	105	42	3460	170	420
3	115	40	3570	95	380
4	145	38	3640	85	220
*5	160	24	3820	85	180
*6	90	48	3620	175	425
7	95	43	3710	90	410
8	100	42	3740	80	400
9	120	40	3770	90	270
*10	140	29	3850	90	190
*11	90	45	3640	200	435
12	95	41	3710	95	420
13	115	35	3700	90	285
*14	125	22	3740	85	195
*15	85	35	3580	250	440
16	95	32	3600	100	415
17	110	25	3600	95	290
*18	115	18	3610	100	195
焼結不良					
*20	110	48	3420	220	400
21	125	44	3425	90	380
22	145	37	3420	85	265
*23	160	30	3440	85	190
*24	105	40	3405	260	410
25	105	32	3390	95	395
26	125	29	3390	85	285
*27	125	26	3405	90	190
*28	105	38	3400	255	410
29	110	33	3400	100	390
30	120	26	3385	95	290
*31	120	20	3370	95	185
焼結不良					
*33	185	38	3200	310	400
34	185	29	3220	100	350
35	175	26	3240	95	225
*36	175	18	3230	100	155
*37	150	40	3235	260	415

試料番号	比誘電率	電気機械結合係数(%)	共振周波数(Hz·m)	共振周波数(ppm)	キュリー点(°C)
38	155	29	3240	90	385
39	170	24	3260	85	280
*40	170	20	3260	85	185
*41	110	37	3300	195	425
42	120	31	3305	100	395
43	125	28	3415	100	305
*44	125	20	3385	100	195
*45	200	35	3085	100	400
*46	130	48	3220	260	350
47	135	40	3205	100	325
48	145	35	3215	95	205
*49	170	32	3260	100	155
*50	160	47	3205	245	270
51	170	39	3185	95	245
52	175	32	3170	95	205
*53	175	29	3170	95	160
*54	180	35	3015	100	165
*55	110	49	3420	220	395
56	125	46	3425	90	380
57	145	40	3415	85	265
*58	160	36	3445	85	185
*59	110	47	3400	220	390
60	125	43	3415	90	375
61	140	37	3405	85	255
*62	155	29	3430	85	180
*63					分極不可
64	125	40	3325	95	380
65	140	34	3320	95	245
*66	150	28	3315	90	180
67	120	40	3475	95	380
68	135	32	3430	85	255
*69	135	27	3420	85	185
70	125	43	3440	90	380
71	145	37	3455	85	265
*72	155	27	3470	85	180
73	135	47	3355	95	355
74	165	40	3320	95	225
*75	170	32	3305	95	165

【0018】

【表4】

30 【0019】表1ないし表4において、試料番号に*を付したものは、この発明の範囲外のものである。表1および表2において、 $x \leq 0.9$ 、 $0.02 \leq y \leq 0.3$ 、 $0.75 \leq x+y$ 、 $0 \leq z \leq 0.3$ 、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ 、 $0 < n \leq 0.05$ の各条件をすべて満たす試料、すなわち試料番号に*が付されていないこの発明の実施例にかかる試料については、表3および表4に示すように、すべて、比誘電率が180以下であり、厚み振動の共振周波数定数が3000Hz·m以上であり、また、共振周波数の温度係数が100ppm以下であり、さらに、キュリー点が200°Cを超える、というように良好な特性を示している。

40 【0020】これに対して、 $x \leq 0.9$ または $0.02 \leq y \leq 0.3$ の条件を満足しない試料1、19および32では、焼結不良が生じている。また、 $0.75 \leq x+y$ を満足しない試料45では、比誘電率が200となり、180以下の比誘電率を達成し得ない。また、 $0 \leq z \leq 0.3$ を満足しない試料54では、キュリー点が165°Cとなり、200°Cを超えるキュリー点を実現し得ない。

50 【0021】また、 $0.98 \leq m \leq 1.0$ の条件を満足しない試料63では、所望の分極を達成し得ない。ま

11

た、 $0 < n \leq 0.05$ の条件を満足しない試料のうち、
 nが0.05より大きい試料5、10、14、18、2
 3、27、31、36、40、44、49、53、5
 8、62、66、69、72および75では、キュリー
 点が200°C以下に低下している。また、nが0となる
 試料2、6、11、15、20、24、28、33、3
 7、41、46、50、55および59では、共振周波
 数の温度係数が100 ppmを大幅に超えている。

【0022】以上、この発明を実施例に関連して説明し
 たが、この発明の範囲内にある圧電磁器組成物は、この
 ような実施例に限定されるものではなく、この発明の趣
 旨を逸脱しない範囲で、種々に組成を変えることが可
 10 できる。たとえば、上述した実施例では、M1として、C
 a、BaおよびSrの少なくとも1種が用いられ、M2
 として、Ti、ZrおよびSnの少なくとも1種が用い
 られたが、M1については、その他、Mgおよび/また

12

はPbが用いられても、また、M2については、Hfが
 用いられても、同等の効果が得られることが確認されて
 いる。また、M1については、その他の2価の金属元素
 が用いられ、M2については、その他の4価の金属元素
 が用いられてもよい。

【0023】

【発明の効果】以上のように、この発明によれば、比誘
 電率が180以下で厚み振動の共振周波数定数が300
 10 0 Hz・m以上と高周波領域での使用に適し、また、共
 振周波数の温度係数 $f_r - T_C$ が100 ppm以下であ
 り、キュリー点が200°Cを超えるといった良好な特性
 を示す、圧電磁器組成物を得ることができ、この圧電磁
 器組成物を用いて、圧電セラミックフィルタ、圧電セラ
 ミック発振子などの圧電セラミック素子を有利に作製す
 ることができる。